

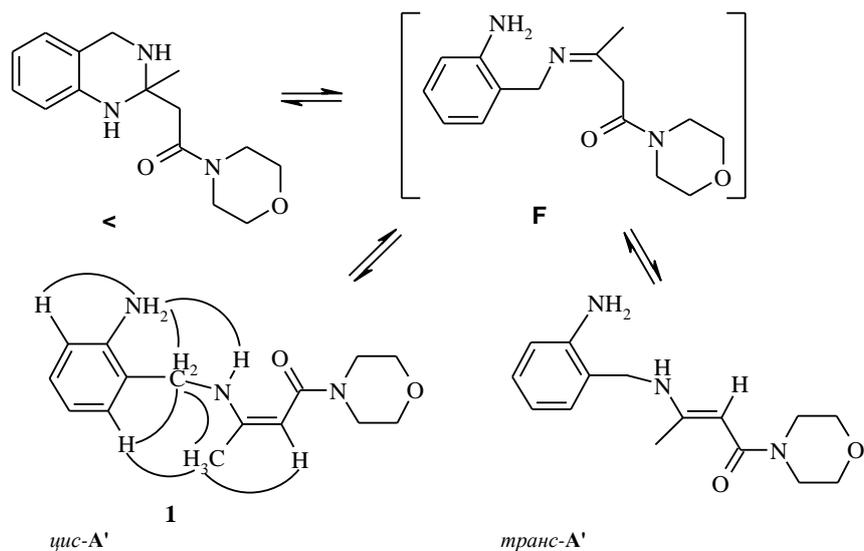
ПЕРВЫЙ СЛУЧАЙ КОЛЬЧАТО-ЦЕПНОЙ ТАУТОМЕРИИ N-НЕЗАМЕЩЕННЫХ 1,2,3,4-ТЕТРАГИДРОХИНАЗОЛИНОВ

Ключевые слова: кольчато-цепная таутомерия, 1,2,3,4-тетрагидрохиназолины.

Показано [1], что кольчато-цепная таутомерия является характерным свойством арилиденовых производных 2-метиламинофениламина с заместителем при "бензильном" атоме азота. Продуктам взаимодействия альдегидов и кетонов с 2-метиламинофениламино было ранее приписано 1,2,3,4-тетрагидрохиназолиновое строение [2, 3]. Известна [4] склонность иминов β -дикарбонильных соединений (дикетонов, кетоэфиров, кетоамидов) к существованию в виде енамина. Это позволяло рассчитывать на появление кольчато-цепной таутомерии среди соответствующих производных 2-метиламинофениламина.

В настоящем сообщении описан первый пример такой таутомерии $A' \rightleftharpoons B$ для 3-(2-аминобензилимино)-1-морфолин-4-илбутан-1-она (**1**) – продукта конденсации 2-метиламинофениламина с морфолидом ацетоуксусной кислоты.

По данным спектров ЯМР, в растворах мгновенно устанавливается равновесие $A' \rightleftharpoons B$. Характеристическим для циклической формы **B** служит сигнал sp^3 -гибридного атома $C_{(2)}$ при 66.75 м. д. Структуру **A** следует исключить из-за отсутствия в спектре ЯМР 1H сигнала соответствующей метиленовой группы. Все сигналы линейной формы полностью соответствуют структуре **A'**, которая представляет собой *цис*-изомер, что подтверждается спектрами ЯЭО. Эффект Оверхаузера наблюдается для сигнала протона $C=C-H$ при облучении метильных протонов, что указывает на их *цис*-ориентацию. ВМВС между протоном NH и атомом кислорода карбонильной группы стабилизирует *цис*-форму. Природа растворителя оказывает существенное влияние на соотношение таутомерных форм: в ДМСО- d_6 преобладает линейная форма, а в $CDCl_3$ ситуация меняется. Этот феномен хорошо известен [4] для многих таутомерных систем в ряду 1,3-дикарбонильных производных.



Следует отметить, что равновесие $A' \rightleftharpoons B'$ в принципе отличается от таутомерии производных 1-замещенных 2-метиламинофениламинов [1], в которой участвует иминная форма по "анилиновому", а не "бензильному" атому азота.

Спектры ЯМР получены на приборе JEOL JNM-A-500 при 500 (для ^1H) и 125 МГц (для ^{13}C) в DMSO-d_6 (при 30 °С) и в CDCl_3 при (25 °С). 1D измерения включали ЯЭО и определение основных параметров протонных и углеродных спектров. Гомоядерные $^1\text{H}-^1\text{H}$ корреляции включали фазово-чувствительный метод DQF-COSY, а гетероядерные $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ – HMQC (для корреляций через одну связь, $J^1 = 145$ Гц) и HMBC (для корреляций через две связи, $J^{2,3} = 8$ Гц) с градиентной селекцией. Все спектры были записаны с использованием стандартных наборов последовательностей импульсов.

3-(2-Аминобензилимино)-1-морфолин-4-илбутан-1-он (1) получают взаимодействием 0.36 г (3 ммоль) 2-аминометилфениламина с 0.78 г (3 ммоль) 1-морфолин-4-илбутан-1,3-диона в 10 мл метанола. Реакционную смесь выдерживают 1 сут при ~20 °С. Растворитель удаляют в вакууме без нагревания, остаток перекристаллизовывают из смеси гексан–бензол, 1:1. Выход 72%. Т. пл. 146–148 °С (из смеси гексан–бензол, 1:1); R_f 0.37 (Silufol UV-254, метанол). Форма А': спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м. д., J (Гц): 1.90 (3H, с, CH_3); 3.35 (4H, м, N– CH_2); 3.51 (4H, м, O– CH_2); 4.21 (2H, д, $J = 5.8$, 4-H); 4.73 (1H, с, =CH); 4.94 (2H, уш. с, 1-NH $_2$); 6.53 (1H, т, 6-H); 6.64 (1H, д, 8-H); 6.96 (1H, д, 5-H); 6.96 (1H, т, 7-H); 9.61 (1H, т, $J = 5.8$, 3-NH). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO-d_6) δ , м. д.: 19.38 (CH_3); 42.52 ($\text{C}_{(4)}$); 42.99 (2C, N– CH_2); 66.18 (2C, O– CH_2); 80.99 (=CH); 114.84 ($\text{C}_{(8)}$); 116.09 ($\text{C}_{(6)}$); 122.16 ($\text{C}_{(4a)}$); 127.49 ($\text{C}_{(7)}$); 127.68 ($\text{C}_{(5)}$); 145.82 ($\text{C}_{(8a)}$); 159.88 ($\text{C}_{(2)}$); 169.22 (C=O). Форма Б: спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6) δ , м. д.: 1.29 (3H, с, CH_3); 2.58 (2H, с, CH_2); 3.43 и 3.46 (4H, м, N– CH_2); 3.51 (4H, м, O– CH_2); 3.80 (2H, с, 4-H); 5.70 (1H, уш. с, 1-NH); 6.44 (1H, д, 8-H); 6.47 (1H, т, 6-H); 6.81 (1H, д, 5-H); 6.87 (1H, т, 7-H). Сигнал протона 3-NH не обнаружен; □ спектр ЯМР ^{13}C (DMSO-d_6) δ , м. д.: 26.03 (CH_3); 41.23 ($\text{C}_{(4)}$ или CH_2); 41.26 ($\text{C}_{(4)}$ или CH_2); 45.94 (2C, N– CH_2); 65.38 ($\text{C}_{(2)}$); 66.01 (2C, O– CH_2); 114.22 ($\text{C}_{(8)}$); 115.63 ($\text{C}_{(6)}$); 119.44 ($\text{C}_{(4a)}$); 125.59 ($\text{C}_{(5)}$); 126.56 ($\text{C}_{(7)}$); 143.01 ($\text{C}_{(8a)}$); 168.95 (C=O). Найдено, %: C 68.81; H 8.96; N 16.11. $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}$. Вычислено, %: C 68.93; H 8.87; N 16.08 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. A. Göblyös, L. Lazár, F. Fülöp, *Tetrahedron*, **58**, 1011 (2002).
2. G. Kempter, H.-J. Ziegner, G. Moser, W. Natho, *Wiss. Z. Paedagog. Hochsch., Karl Liebknecht, Potsdam*, **21**, 5 (1977).
3. G. Kempter, W. Ehrlichmann, M. Plesse, H.-U. Lehm, *J. prakt. Chem.*, **324**, 832 (1982).
4. С. И. Якимович, К. Н. Зеленин, *ЖОХ*, **65**, 705 (1995).

**К. Н. Зеленин, А. А. Потапов, И. В. Лагода,
В. В. Алексеев, Я. Синкконен^а, К. Пихлай^а**

*Военно-медицинская академия,
Санкт-Петербург 194044, Россия,
e-mail: zelenin@infopro.spb.su*

Поступило в редакцию 19.04.2002

*^аUniversity of Turku, Turku, FIN-20014,
Finland,
e-mail: kpihlaja@utu.fi*

ХГС. – 2002. – № 9. – С. 1305
